

09/763862

DOCKET NO.: 202344US0XPCT

JC02 Rec'd PCT/PTO 2 8 FEB 2001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tomoyuki OBARA

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/04240

INTERNATIONAL FILING DATE: 28 June 2000

FOR: BLOW MOLDING METHOD AND BLOW MOLDED PRODUCT

3
#4-250

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
JAPAN	11/181143	28 June 1999

A certified copy of the corresponding Convention application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/JP00/04240**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/763,862

PCT/JP00/04240

日 本 国 特 許 庁

28.06.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 18 AUG 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

EKU

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月28日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第181143号

出 願 人

Applicant (s):

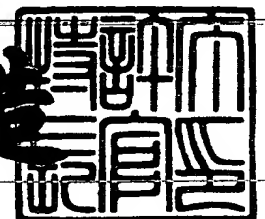
出光石油化学株式会社

RECEIVED
FEB 06 2002
TC 1700

2000年 8月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3060331

【書類名】 特許願
 【整理番号】 N99-0078
 【提出日】 平成11年 6月28日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 B29C 49/00
 【発明の名称】 ブロー成形方法およびブロー成形品
 【請求項の数】 7
 【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

【氏名】 小原 智之

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代表者】 河野 映二郎

【代理人】

【識別番号】 100081765

【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9201726

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブロー成形方法およびブロー成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機繊維を含有し溶融膨張性を有する熱可塑性樹脂で形成されたパリソンを対向する金型で挟持し、気体を吹き込み賦形した後、気体圧力を減圧させる繊維含有熱可塑性樹脂のブロー成形方法。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂に含有される無機繊維がガラス繊維、炭素繊維、金属繊維から選ばれた繊維であり、その含有率が 15～70 重量%である請求項 1 記載のブロー成形方法。

【請求項 3】 パリソンが、繊維強化熱可塑性樹脂ペレットを少なくとも含む成形材料を溶融混練してなり、当該ペレットは、全長が 3～100 mm であり、この全長と等しい長さを有し、互いに平行に配列された状態にある無機繊維を 20～90 重量%含有するものである請求項 1 または 2 記載のブロー成形方法

【請求項 4】 熱可塑性樹脂の少なくとも一部が不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された熱可塑性樹脂である請求項 1～3 のいずれかに記載のブロー成形方法。

【請求項 5】 平均繊維長が 1～20 mm の無機繊維を 15～70 重量%含有する熱可塑性樹脂からなり、空隙率が 10～90 % であるブロー成形品。

【請求項 6】 熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂から選ばれた樹脂である請求項 5 記載のブロー成形品。

【請求項 7】 ブロー成形品が内燃機関の吸気系部品である請求項 5 または 6 記載のブロー成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブロー成形方法およびブロー成形品に関し、軽量化されいながら、強度、耐熱性にすぐれ、自動車などの内燃機関の吸気系部品などに適用できるブロー成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

合成樹脂は各種成形品として、幅広い分野において用いられている。中でもブロー成形方法は、成形圧力が低く、成形金型が安価であることなどの理由から、各種容器などの成形に多用されている。また、近時の自動車分野においては、省資源、環境問題などから燃料消費量の低減が最重要事項となり、これら問題点の解決に、自動車の軽量化が強く求められている。自動車の軽量化を目的に、それぞれの部品において、金属から樹脂への転換が急速に進んでいる。

【0003】

これらの自動車用部品は、リサイクル性、材料の統一の動向などから、ポリプロピレン系樹脂などの熱可塑性樹脂が用いられてきている。しかし、自動車部品の軽量化の要求は、日々厳しくなっており、成形品の軽量化のためには、成形品の肉厚を薄くしたり、構造の工夫などがなされている。また、バンパー、燃料タンクなどを始めとして、従来の射出成形に代わってブロー成形方法も採用されてきている。

【0004】

これら自動車部品の中であって、たとえば、内燃機関の吸気系部品などは、耐熱性が要求される部品であり、ポリプロピレン系樹脂などで製造することが提案されている。また、ポリプロピレン系樹脂の強度、剛性、耐熱性を向上するために、タルク、炭酸カルシウム、ガラス繊維などの無機充填剤が配合されている。しかし、これらの無機充填剤は密度が高く、成形品の見かけ密度が高くなり、部品の軽量化には逆行するものである。また、この内燃機関の吸気系部品には、強度、耐熱性、軽量化などに加えて、車室内の静寂、快適性ととともに、外部への騒音発生の低減による環境保護を図る必要性が増大してきている。

【0005】

これらの問題点を解決するものとして、特開平5-59233号公報には、内燃機関用の吸気系部品の熱可塑性樹脂として、ポリプロピレン樹脂50～95重量%とビニル構造のポリイソブレンブロックを有する、特定の熱可塑性エラストマー5～50重量%とを混合してなる樹脂成分100重量部に対して、無機充填

剤 10～150 重量部を配合した樹脂を用いることが提案されている。

【0006】

また、その成形方法としては、エアホースが射出成形により成形された例が示されている。しかし、この組成物からなる成形部品は、無機充填剤の含有量が少ないと剛性、耐熱性が低く、その含有量が多くなると耐衝撃性が低下するとともに、成形品が重くなり、軽量化には限界がある。また、射出成形方法では、これらの部品が中空状であるので、中子の使用など成形金型が複雑になり、結果として、成形性の低下、コスト上昇につながる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、軽量で、重量当たりの強度、剛性、耐熱性が高く、吸音性、断熱性、遮音性などにもすぐれるとともに、安価に製造でき、内燃機関の吸気系部品などとして有用なブロー成形品とその効率的な成形方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記のような状況下において、成形品の軽量化と性能について、成形方法を含めて鋭意研究を重ねた結果、特定の成形材料を用いて、特定のブロー成形条件を採用することにより、軽量化とともに、各種物性の向上したブロー成形品が得られることを見だし本発明を完成したものである。

【0009】

すなわち、本発明は、

(1) 無機繊維を含有し溶融膨張性を有する熱可塑性樹脂で形成されたパリソンを対向する金型で挟持し、気体を吹き込み賦形した後、気体圧力を減圧させる繊維含有熱可塑性樹脂のブロー成形方法。

(2) 熱可塑性樹脂に含有される無機繊維がガラス繊維、炭素繊維、金属繊維から選ばれた繊維であり、その含有率が 15～70 重量%である上記 (1) 記載のブロー成形方法。

(3) パリソンが、繊維強化熱可塑性樹脂ペレットを少なくとも含む成形材料を溶融混練してなり、当該ペレットは、全長が 3～100 mm であり、この全長

と等しい長さを有し、互いに平行に配列された状態にある無機繊維を 20～90 重量%含有するものである上記 (1) または (2) 記載のブロー成形方法

【0010】

(4) 熱可塑性樹脂の少なくとも一部が不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された熱可塑性樹脂である上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載のブロー成形方法。

(5) 平均繊維長が 1～20 mm の無機繊維を 15～70 重量%含有する熱可塑性樹脂からなり、空隙率が 10～90 % であるブロー成形品。

(6) 熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂から選ばれた樹脂である上記 (5) 記載のブロー成形品。

(7) ブロー成形品が内燃機関の吸気系部品である上記 (5) または (6) 記載のブロー成形品に関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のブロー成形方法は、ブロー成形の気体吹き込み時の、無機繊維含有熱可塑性樹脂パリソンの繊維長をあるレベル以上に保持するものである。従来は、ガラス繊維などの繊維強化熱可塑性樹脂ペレットを溶融混練ブロー成形する方法において、ブロー成形性、強度などから繊維含有熱可塑性樹脂が十分溶融混練され、均一分散した成形材料が用いられ、緻密な成形品とされていた。

【0012】

たとえば、従来のガラス繊維強化ブロー成形品中の、ガラス繊維長は通常 0.5 mm 以下となっており、剛性、耐熱性などは改良されるものの、ガラス繊維による密度増大の割りには、曲げ強度、耐衝撃性の改良効果が十分ではなかった。

このため、用途によってはブロー成形品の肉厚を厚くする必要があった。

本発明のブロー成形方法は、ガラス繊維などの無機繊維を含有し溶融膨張性を有する溶融熱可塑性樹脂で形成されたパリソンを対向する金型で挟持し、気体を吹き込み賦形した後、気体圧力を減圧させるものである。すなわち、パリソンが

溶融膨張性を有する無機繊維含有熱可塑性樹脂を用いることに特徴を有する。

【0013】

以下、図面に基づいて、本発明のブロー成形方法を説明する。図1は、本発明のブロー成形方法に用いるブロー成形装置と成形金型型締前の成形状態を示す。図1において、1はブロー成形装置、2は押出成形機、3は押出ダイ、4は成形金型、5は成形金型面、6はパリソン封止具、7は気体吹き込み管、8はパリソンをそれぞれ示す。

【0014】

本発明のブロー成形方法は、熱可塑性樹脂とガラス繊維などの無機繊維を含有し溶融膨張性を有する熱可塑性樹脂で形成されたパリソンを得ることができる無機繊維含有熱可塑性樹脂成形材料を用いるものである。ここで、溶融膨張性を有し無機繊維を含有する熱可塑性樹脂とは、無機繊維を含有する熱可塑性樹脂が溶融状態で膨張性を有する、すなわち成形時に圧力を解かれたときに膨張することを意味する。たとえば無機繊維を含有する熱可塑性樹脂が溶融状態で押出ダイから押し出された後、成形終了までの間に膨張し、ブロー成形品の樹脂層に空隙が生じることを意味する。したがって、これを可能にするものであれば、成形材料は特に制限はない。すなわち、成形材料は溶融混練によってパリソンを形成するため、溶融混練状況、繊維の種類、繊維径などによっても一律ではない。

【0015】

しかし、成形材料としては、全長が3～100mm、好ましくは5～50mmであり、この全長と等しい長さを有し、互いに平行に配列された状態にある無機繊維を20～90重量%含有する繊維強化熱可塑性樹脂ペレットを少なくとも含有する成形材料が用いられる。また、繊維強化熱可塑性樹脂ペレットは単独、またはこのペレットと他のペレットとの混合物で前記繊維が全体の15～70重量%とされたものである成形材料を用いることが好ましい。ここで、他のペレットとしては、通常は同種の熱可塑性樹脂、またはこれに各種添加剤を含むものである。この好ましい成形材料ペレットの選択によって、溶融膨張性にすぐれたパリソンを容易に得ることができる。

【0016】

ここで、無機繊維を含有する熱可塑性樹脂中の繊維含有量が、15重量%未満であると、熔融膨張性が不十分となるとともに、繊維による強度、剛性などの物性向上効果が期待できなくなる。また、70重量%を超えると、熔融混練性、繊維の分散性が低下し、押出成形性、膨張性、成形品の外観、均質性などの品質の安定性が低下することになる場合がある。

【0017】

本発明のブロー成形方法では、前記好ましい成形材料である、無機繊維強化熱可塑性樹脂ペレットを少なくとも含む成形材料を押出成形機2で熔融混練し、押出ダイ3よりパリソン8を押し出す。押し出されたパリソンは、パリソン封止具6で封止されるとともに、対向する成形金型4A、4Bにより挟持され、気体吹き込み管7より、空気などのガスを吹き込むことにより、パリソンは膨張して成形金型面5に押圧されて、賦形される。次いで、賦形された樹脂層の金型面がある程度冷却され、未だ熔融状態部分を含む時点で、吹き込み気体の圧力を減圧する。

【0018】

通常、この減圧によって、熔融膨張性を有する樹脂層は、内側に膨張し、肉厚が厚くなるとともに、膨張によって空隙部が形成され、見かけ密度が低下する。なお無機繊維を含有する熱可塑性樹脂の膨張は、最終のブロー成形品の状態で膨張による空隙を有すればよく、その一部は気体吹き込み前のパリソン時に既に膨張していてもよい。ついで成形品の冷却を待って成形金型4を開放し、ブロー成形品が得られる。なお、熔融パリソンの膨張性は、成形材料である繊維強化熱可塑性樹脂ペレットの使用、押出成形条件の選択により得られる。たとえば、押出成形機の熔融混練スクリュウの圧縮比が、3以下、好ましくは2.5以下と、無機繊維の切断を抑制できるスクリュウが用いられる。

【0019】

本発明のブロー成形方法では、パリソン下端部の封止、成形金型の型締開始のタイミング、成形金型によるパリソンの挟持、気体の吹き込みのタイミングは、ブロー成形品の大きさ、形状、繊維含有樹脂の熔融特性などにより、適宜制御される。また、パリソンの形成は、前記説明では、押出成形により連続的に押し出

される場合の例を示したが、押出機の前部に設けられたアキュムレータに無機繊維を含む溶融樹脂を蓄え、プランジャーで急速に押し出すこともできる。

【0020】

また、本発明のブロー成形方法にあつては、溶融状態のパリソンの形成は、前記の環状のパリソンのみでなく、シート状に押出、金型挾持により中空部を形成する場合であってもよい。また、予めパリソンを別途成形しておき、成形金型中で再加熱する、インジェクションブローであってもよい。

さらに、本発明のブロー成形方法では、必要により、無機繊維を含有する溶融膨張性パリソン単層の場合の他、必要によりパリソンの外側、あるいは内外両側に他の樹脂層を設ける多層ブロー成形方法であってもよい。すなわち、このように、少なくともパリソンの外側を無機繊維を含まない、あるいは溶融膨張性を有さない繊維含有熱可塑性樹脂からなる多層パリソンを用いる場合には、押出ダイから押し出された溶融パリソンが膨張して、通気性となっても、外層樹脂が、パリソンへの気体吹き込みにより、賦形する場合にガス洩れの恐れがなくなる。また、押出ダイからの押出がスムーズとなるとともに、ブロー成形品の表面外観をより良好にすることができる。なお、音響特性を確保するためには、外層との二層ブロー成形品とすることが好ましい。

【0021】

本発明のブロー成形方法で得られるブロー成形品は、熱可塑性樹脂中に比較的繊維長の長いガラス繊維などの無機繊維がランダムに分布するとともに、成形体の内部には樹脂の膨張による実質的に連続する空隙を有する構造をとる。また、含有する無機繊維も溶融樹脂の膨張とともにその方向がランダム、均一化する。さらに、成形金型面、すなわちブロー成形品の表面部分の緻密な層と内部の膨張による空隙発生による軽量化部分との成形一体化構造およびガラス繊維などの無機繊維による補強効果により、軽量でありながら、すぐれた強度、剛性、耐熱性を発揮するとともに、空隙構造による音響特性、断熱特性を合わせ有する。

【0022】

本発明のブロー成形品における、厚みはブロー成形品の用途、大きさ、樹脂の種類、成形品の見かけ密度、多層構造などにより異なる。しかし、二層構造の場

合の表面の熱可塑性樹脂層は光沢などの外観、硬度、塗装性などの特性、ソフト感などの感触、色調などの性能を確保するとともに、高膨張時の気体吹き込み時の気体の漏洩を防止するものであり、通常0.1～3mm、好ましくは0.2～2mm程度とされる。また、繊維含有熱可塑性樹脂層は、軽量化とともに、空隙含有による吸音性、振動吸収性、断熱性、あるいは強度、剛性、耐衝撃性などの要求特性から適宜決定される。その厚みは特に制限されないが、通常0.2～20mm、好ましくは0.5～10mm程度である。なお、これらの各層の厚みは、パリソン肉厚制御によって、部分的に変更することもできる。

【0023】

本発明のブロー成形品は、平均繊維長が1～30mm、好ましくは2～20mmの無機繊維を、15～70重量%、好ましくは20～60重量%含有する熱可塑性樹脂からなり、空隙率が10～90%、好ましくは20～80%である。ここで、空隙率とは、 $(\text{成形品の容積} - \text{無機繊維最密充填時の容積}) / \text{成形品の容積} \times 100$ として表される。

【0024】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、特に、制限はなく、例えば、ポリプロピレン、ポリプロピレン・エチレンブロック共重合体、ポリプロピレン・エチレンランダム共重合体、低結晶性ポリプロピレン系樹脂、高密度ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体等のポレオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ゴム改質耐衝撃性ポリスチレン、シンジオタクチック構造を含むポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂などのスチレン系樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ芳香族エーテルまたはチオエーテル系樹脂、ポリ芳香族エステル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、熱可塑性エラストマー等が採用できる。ここで、上記熱可塑性樹脂は、単独で用いることがもできるが、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】

これら熱可塑性樹脂には、無水マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸などの不

飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性樹脂類を含有することが好ましい。なお、ここで変性樹脂類としては、前記の熱可塑性樹脂あるいは各種エラストマー類があり、変性方法としては、通常グラフト変性であるが、共重合体であってもよい。変性樹脂類としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂などのポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系樹脂を例示できる。ここで、不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は、通常 0.01～10 重量%、変性樹脂の含有量は、0.5～20 重量%程度である。

【0026】

これらの樹脂の中で、本発明のブロー成形品が、内燃機関の吸気系部品の場合には、耐熱性が要求される。したがって、この場合には、融点または軟化点が 120℃以上、好ましくは 140℃以上の樹脂の使用が好ましい。また、ブロー成形品の大きさによっては、パリソン押出時のドロダウン性の改良のために、溶融張力の高い樹脂、あるいはこれらの樹脂を配合した樹脂が用いられる。たとえば、ポリプロピレン系樹脂の場合には、高密度ポリエチレンやエラストマーを加えることができる。

【0027】

つぎに、本願発明で用いられる、無機繊維としては、特に制限はなく、たとえば溶融混練押出後のパリソンに溶融膨張性を付与するとともに、強度、耐熱性に寄与する無機繊維から選択される。たとえば、ガラス繊維、炭素繊維、銅繊維、黄銅繊維、鋼繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、アルミニウム合金繊維、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、チッ化ケイ素繊維、ジルコニア繊維などを挙げることができる。これらの繊維は複数用いることもできる。

【0028】

これらの繊維としては、ブロー成形品に要求される特性、用途などにより適宜選定できる。中でも、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維などは強度、剛性、耐熱性にすぐれるとともに、長繊維であり、溶融樹脂の含浸引き抜き成形が容易であるため好ましい。特に、ガラス繊維が好ましく用いられる。

ここで、ガラス繊維としては、E-ガラス、S-ガラスなどのガラス繊維であ

って、その平均繊維径が $25\mu\text{m}$ 以下のもの、好ましくは $3\sim 20\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく採用できる。ガラス繊維の径が $3\mu\text{m}$ 未満であると、熔融樹脂含浸引き抜き成形による繊維強化熱可塑性樹脂ペレット製造時に、ガラス繊維が樹脂になじまず、繊維に樹脂を含浸するのが困難となる一方、 $20\mu\text{m}$ を超えると、外観が低下するとともに、繊維が流れ難くなるとともに、熔融混練時に切断、欠損が起こりやすくなる。

【0029】

これらの熱可塑性樹脂およびガラス繊維を用い、引き抜き成形法等でペレットを製造するにあたり、ガラス繊維は、カップリング剤で表面処理した後、収束剤により、 $100\sim 10,000$ 本、好ましくは、 $150\sim 5,000$ 本の範囲で束ねておくことが望ましい。

カップリング剤としては、いわゆるシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤として従来からあるものの中から適宜選択することができる。例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシランやエポキシシランが採用できる。特に、前記アミノ系シラン化合物を採用するのが好ましい。

【0030】

収束剤としては、例えば、ウレタン系、オレフィン系、アクリル系、ブタジエン系およびエポキシ系等が採用でき、これらのうち、ウレタン系およびオレフィン系が好ましく採用できる。これらのうち、ウレタン系収束剤は、通常、ジイソシアネート化合物と多価アルコールとの重付加反応により得られるポリイソシアネートを50重量%以上の割合で含有するものであれば、油変性型、湿気硬化型およびブロック型等の一液タイプ、および、触媒硬化型およびポリオール硬化型等の二液タイプのいずれもが採用できる。一方、オレフィン系収束剤としては、不飽和カルボン酸、またはその誘導体で変性された変性ポリオレフィン系樹脂が採用できる。

【0031】

上述のような収束剤で収束したガラス繊維に熱可塑性樹脂を付着・含浸させることにより、ガラス繊維を含有する繊維強化熱可塑性樹脂ペレットが製造される。ガラス繊維に熱可塑性樹脂を付着・含浸させる方法としては、例えば、溶融樹脂の中に繊維束を通し、繊維に樹脂を含浸させる方法、コーティング用ダイに繊維束を通して含浸させる方法、あるいは、ダイで繊維の周りに付着した溶融樹脂を押し広げて繊維束に含浸させる方法等が採用できる。ここで、繊維束と樹脂とをよくなじませる、すなわち濡れ性を向上するために、内周に凹凸部が設けられたダイの内部に、張力が加えられた繊維束を通して引き抜くことで、溶融樹脂を繊維束に含浸させた後、さらに、この繊維束を加圧ローラでプレスする工程が組み込まれた引抜成形法も採用できる。

【0032】

以上のような方法で、樹脂が含浸された長尺繊維束（ストランド等）を、繊維の長手方向に沿って切断していけば、ペレットの全長と同じ長さの長繊維を含んだ無機繊維強化熱可塑性樹脂ペレットを得ることができる。この際、樹脂ペレットとしては、繊維束がストランドにされ、その断面形状が略円形となった樹脂含有長尺繊維束を切断したものに限らず、繊維を平たく配列することにより、シート状、テープ状またはバンド状になった樹脂含有長尺繊維束を所定の長さに切断したものでもよい。

【0033】

さらに、本願発明のブロー成形品の製造方法に、好ましく用いられる無機繊維含有熱可塑性樹脂成形材料としては、前記したように溶融樹脂含浸引き抜き成形により製造された、全長が3～100mm、好ましくは5～50mmであり、この全長と等しい長さを有し、互いに平行に配列された状態にある繊維を20～90重量%含有する繊維強化熱可塑性樹脂ペレットまたは前記ペレットと他のペレットとの混合物で前記繊維が全体の15～70重量%、好ましくは20～60重量%とされた成形材料であることが好ましい。

【0034】

繊維が互いに平行に配列された状態となって、全体の20～90重量%含有されたペレットを用いれば、ガラス繊維は溶融樹脂によつて含浸、被覆されている

ので、押出成形機のスクリーンで可塑化、溶融、混練を行っても、繊維の破断が起こり難いとともに、また分散性も良好となる。これにより、パリソンに気体を吹き込んで賦形した後の繊維含有溶融熱可塑性樹脂のスプリングバック現象が良好になるとともに、最終成形品中に残存する繊維長が長くなり、物性の向上に寄与する。ここで、他のペレットとの混合物を用いれば、高濃度のガラス繊維強化熱可塑性樹脂ペレットの使用量が少なく、経済的であるとともに、成形品中の繊維含有量の調整、溶融粘度の調整などができるメリットがある。

【0035】

本発明のブロー成形方法で、前記したところの多層ブロー成形方法を採用する場合は、外層樹脂としては、滑らかさ、光沢などの良外観、耐傷つき性、軟質性、塗装性、耐候性などにすぐれた樹脂あるいは樹脂組成物が用いられる。一般には、無機繊維含有熱可塑性樹脂層の樹脂と同一または類似の前記の熱可塑性樹脂が用いられる。しかし、ブロー成形品の表面特性を確保するためには、それぞれに適した熱可塑性樹脂が選択される。たとえば、ソフト感の樹脂としては、低結晶性の軟質ポリプロピレン系樹脂、熱可塑エラストマー、軟質塩化ビニル樹脂などが用いられる。また、表面光沢、塗装性、耐傷つき性、寸法安定性などの観点から、非晶性熱可塑性樹脂あるいは非晶性熱可塑性樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の使用が好ましい場合がある。

【0036】

この外層用樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂などの比較的強度などにすぐれた熱可塑性樹脂、これらの樹脂の混合物、これらの樹脂とABS樹脂、AS樹脂、ゴム改質ポリスチレン、熱可塑性エラストマーなどとの混合物などが用いられる。

また本発明のブロー成形品が、自動車用などの内燃機関の吸気系部品や外装材などに使用される場合には、耐熱性、耐候性が要求される場合があり、酸化防止剤、熱安定剤、耐候剤（紫外線吸収剤）、光安定剤などの添加剤を加えることができる。これらは、単独で使用してもよく、或いは、2種類以上を併用してもよい。酸化防止剤としては、特に制限はなく、従来公知のもの、例えば、フェノール系、リン系、硫黄系のもの等を使用できる。

【0037】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、3, 9-ビス〔1, 1-ジ-メチル-2-〔 β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス(4-*t*-ブチル-2, 6-ジ-メチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等が挙げられる。

【0038】

また、リン系酸化防止剤としては、例えば、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、メチレンビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト等が挙げられる。

【0039】

さらに、硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、グリセリントリブチルチオプロピオネート、グリセリントリオクチルチオプロピオネート、グリセリントリラウリルチオプロピオネート、グリセリントリステアリルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリブチルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリオクチルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリラウリルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリステアリルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラブチルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラオクチルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラステアリルチオプロピオネート等が挙げられる。

【0040】

つぎに、紫外線吸収剤としては、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系およびベンゾエート系などがあり、これらの中では、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系が好ましい。ベンゾトリアゾール系の光吸収剤としては、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどを挙げることができる。また、ベンゾエート系の光吸収剤としては、例えば2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどを挙げることができる。

【0041】

また、光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤、フェニルベンゾエート系光安定剤などがある。このヒンダードアミン系またはフェニルベンゾエート

系光安定剤の具体例として、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸とN-(2-ヒドロキシプロピル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとの縮合物、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1, 2-ジブromoエタンとの重縮合物、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)フマレート、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノール含有ジメチルサクシネートポリマー、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-オクチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、n-ヘキサデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどが挙げられる。

【0042】

これら添加剤は、複数用いることも可能で、その添加量は、それぞれ、0.02~2.0重量%、好ましくは0.03~1.0重量%の範囲である。さらに、熱可塑性樹脂には金属粉、カーボンブラック、グラファイト、タルク、酸化チタン、酸化亜鉛、分散剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、可塑剤、結晶核剤、過酸化物、エポキシ化合物、金属不活性化剤、顔料、染料などを添加することもできる。

【0043】

なお、本発明では、溶融パリソンの膨張性は、含有するガラス繊維などの繊維の持つ絡み合いによるスプリングバック現象による復元力によるものである。しかし、膨張性の補完のために、少量、たとえば0.01~3重量%の発泡剤を含有させることができる。ここで、発泡剤としては特に制限はなく、熱によりガスを発生するものであればよく、化学発泡剤、物理発泡剤がある。たとえば、アゾ

ジカルボンアミド (ADCA)、ベンゼンスルホヒドラジド、N, N-ジニトロペンタメチレンテトラミン、テレフタルアジドなどを例示できる。

【0044】

本発明のブロー成形品は、前記の平均繊維長、繊維含有量、空隙率をそれぞれ満足する繊維含有熱可塑性樹脂によって、軽量でありながら、高い曲げ強度、曲げ剛性、衝撃強度とともに耐熱性、耐熱寸法安定性を満足するものであり、軽量化とこれら強度特性が通常相反するものであるにも関わらず、これらを両立させるとともに、単位重量当たりの曲げ特性が従来の材料と比較して著しく向上したものである。さらに、膨張したブロー成形品は膨張による空隙により、断熱性、吸音性、振動吸収性など従来の発泡体や繊維類に相当する性能を合わせ有する。

【0045】

本発明のブロー成形品は、表面特性と強度、剛性を必要とする、容器、ホース、空調部品、平面及び曲面を有するパネル、バンパービームなどの構造補強部材などの軽量中空成形品分野であり、各種容器類、自動車分野、家具・建材分野などに幅広く展開できる。中でも、内燃機関の吸気系部品は、軽量性に加えて耐熱性、強度、剛性、吸音性、振動吸収性などの厳しい性能が要求されるものであり好ましく用いられる。なお、この内燃機関の吸気系部品は、図2に示すような、複数の部品から構成されており、たとえば2、3分割してブロー成形されてもよい。図2において、11は内燃機関吸気系部品、12はエアホース、13はレゾネータ、14はエアクリーナ、15はエアダクト、16は燃料噴射装置をそれぞれ示す。本発明のブロー成形方法で、これらの部品を製造すると、吸音性、振動吸収性などの特性とともに、重量当たりの強度、剛性、耐衝撃性が向上し、騒音防止、自動車の軽量化に貢献できる。

【0046】

【実施例】

次に、本発明の効果を具体的な実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

成形樹脂材料として、

・繊維強化熱可塑性樹脂ペレット：ガラス繊維（径：13 μm ）が平行に配列し、その含有量が70重量%、長さが16mmであるガラス繊維強化ポリプロピレン系樹脂ペレット（無水マレイン酸変性ポリプロピレンを3重量%含有）60重量%とメルトインデックス（MI）〔JIS K7210準拠：230℃、2.16kg荷重〕が30g/10分のポリプロピレン樹脂ペレット40重量%からなる混合ペレット100重量部に対して、酸化防止剤〔イルガノックス1076（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）＝0.2重量部、酸化防止剤〔イルガホス168（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）＝0.2重量部を添加した。

【0047】

成形設備として、ブロー成形機（株式会社プラコー製DAC50）、内容積2,000 cm^3 の六角形ボトル成形用金型を用いた。

前記成形材料を240℃で溶融混練（スクリュウ圧縮比＝2.2）し、パリソンを押出し、金型を挟持した後、5 kg/cm^2 の空気を吹き込んで賦形後、空気圧を1 kg/cm^2 に減圧し、十分冷却後、金型を開いてブロー成形品容器を取り出した。容器は表面が緻密でおよそ4mmの壁厚みを有していた。ブロー成形品のガラス繊維含有量＝約42重量%、平均繊維長＝8.5mm、空隙率は＝約50%であった。また曲げ試験の結果、曲げ荷重＝85N、曲げ剛性＝114 N/cm 、吸音率＝0.20であった。

【0048】

ブロー成形品の評価方法を以下に示す。

- ①ガラス繊維含有量：成形体を切り出し灰化して測定
- ②平均ガラス繊維長：成形体を切り出し灰化後、万能投影機で倍率10倍で直接撮影し、その画像を用いデジタイザーにて測定
- ③曲げ試験：成形品の板状部より、160mm×30mm×厚みの試験片を切り出し、支点間距離：80mm、3点曲げ試験、試験速度：10mm/分、室温で測定した
- ④吸音率：垂直入射吸音率測定法、1,000Hzの場合

比較例1

実施例 1 において、成形材料として、繊維強化熱可塑性樹脂ペレットの代わりに、下記で得たペレットを用いた以外は実施例 1 に準じてブロー成形ボトルを得た。繊維長が 5 mm のガラス繊維（径：13 μ m）42 重量%とメルトインデックス（MI）〔230℃、2.16 kg 荷重〕が 0.5 g/10 分のポリプロピレン樹脂ペレット（無水マレイン酸変性ポリプロピレン 2 重量%含有）を溶融混練し、ガラス繊維含有ペレットを得た。ペレット中の平均ガラス繊維長は 0.6 mm であった。ポリプロピレン樹脂の MI は、ドロダウンのため、実施例 1 とは異なり、0.5 g/10 分のものを用いた。

【0049】

成形品のガラス繊維含有量＝約 42 重量%、平均繊維長＝0.34 mm、空隙率は＝実質 0% であった。また曲げ試験の結果、曲げ荷重＝36 N、曲げ剛性＝31 N/cm、吸音率＝0.03% 以下であった。

実施例 2

実施例 1 において、成形金型として、外径が 40 mm の内燃機関吸気系ホース成形金型を用いた以外は実施例 1 に準じてブロー成形し、肉厚が 3 mm のホースを成形した。

【0050】

【発明の効果】

本発明のブロー成形品は、軽量化されているにも関わらず強度、剛性が単位重量当り著しくすぐれている。しかも、外観良好で、軽量化の度合いも用途、目的に応じて任意に制御できる。さらに、耐熱性、吸音性、断熱性、振動吸収性などを同時に満足するものであり、内燃機関の吸気系の部品などへの展開が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のブロー成形方法に用いる成形装置と成形金型挟持前の状態を示す。

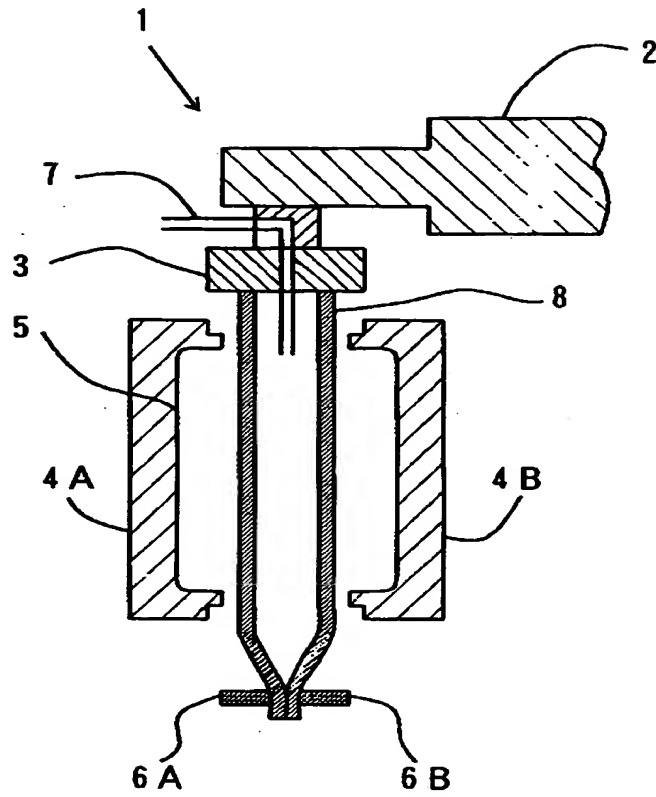
【図 2】本発明のブロー成形品の応用例である内燃機関用吸気系部品の使用例を示す。

【符号の説明】

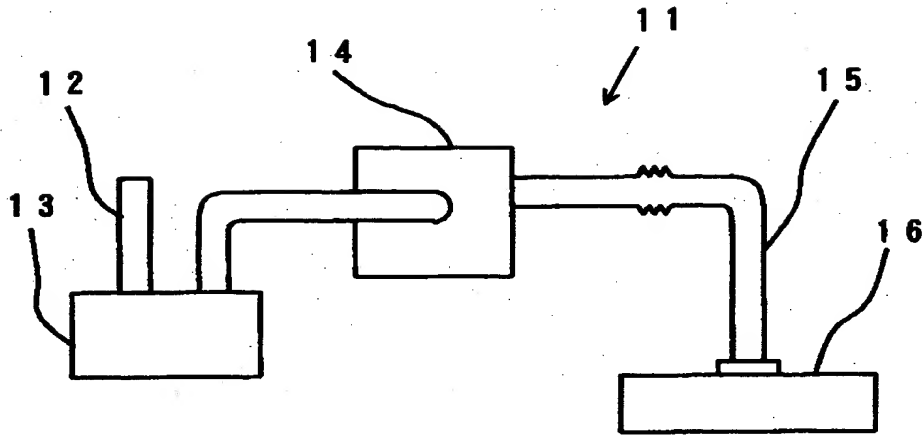
- 1 : ブロー成形装置
- 2 : 押出成形機
- 3 : 押出ダイ
- 4 : 成形金型
- 5 : 成形金型面
- 6 : パリソン封止具
- 7 : 気体吹き込み管
- 8 : パリソン
- 1 1 : 内燃機関吸気系部品
- 1 2 : エアホース
- 1 3 : レゾネータ
- 1 4 : エアクリーナ
- 1 5 : エアダクト
- 1 6 : 燃料噴射装置

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 軽量で、重量当たりの強度、剛性、耐熱性が高く、吸音性、断熱性、遮音性などにもすぐれるとともに、安価に製造でき、内燃機関の吸気系部品などとして有用なブロー成形品およびその製造方法の提供。

【解決手段】 無機（ガラス）繊維含有溶融膨張性を有する熱可塑性樹脂で形成されたパリソンを対向する金型で挟持し、気体を吹き込み賦形後、気体圧力を減圧し膨張させる繊維含有熱可塑性樹脂のブロー成形方法であり、平均繊維長が1～20mmの無機繊維を15～70重量%含有する熱可塑性樹脂からなり、空隙率が10～90%であるブロー成形品である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区芝五丁目6番1号

氏 名 出光石油化学株式会社

2. 変更年月日 2000年 6月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名 出光石油化学株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)